

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002059078
PUBLICATION DATE : 26-02-02

APPLICATION DATE : 22-08-00
APPLICATION NUMBER : 2000250599

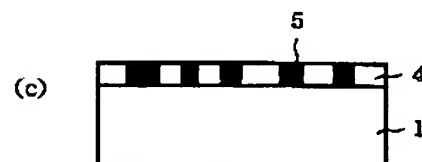
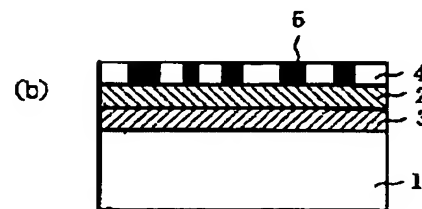
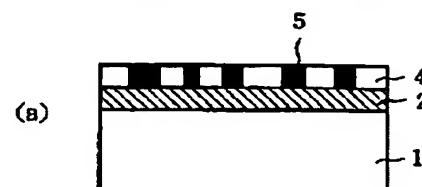
APPLICANT : NISSHIN STEEL CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI KAZUHIKO;

INT.CL. : B05D 7/14 B05D 5/00 B05D 7/24
B32B 15/08 C09D167/02

TITLE : PRINT-COATED METAL PLATE
EXCELLENT IN LIGHT FASTNESS

印刷塗装金属板の断面図



1...下地金属板
2...ベースコート層
3...プライマー層
4...上塗り塗膜
5...昇華性染料染着層

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a print-coated metal plate excellent in light fastness by forming a top coating film with a thermosetting polyester resin specified in molecular weight, glass transition temperature (Tg) and melamine content.

SOLUTION: This print-coated metal plate is formed in such a way as to be coated with a clear coating material the main component of which is a thermosetting polyester resin having a number-average molecular weight of 1,000-10,000, a glass transition temperature (Tg) of 20-60°C and a mass ratio of melamine of 2-150 pts.mass based on the total solid resin of 100 pts.mass, and a top coating film 4 provided with a colored pattern by permeating a sublimation dye is applied on a substrate metal plate 1 directly, or through a base coat layer 2, a primer layer 3, and the like.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-59078

(P2002-59078A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	チーコード*(参考)
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	C 4 D 0 7 3
5/00		5/00	Z 4 F 1 0 0
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 V 4 J 0 3 8
			3 0 2 S
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	H
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-250599 (P2000-250599)

(22) 出願日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 見島 薫

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 正樹

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100092392

弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

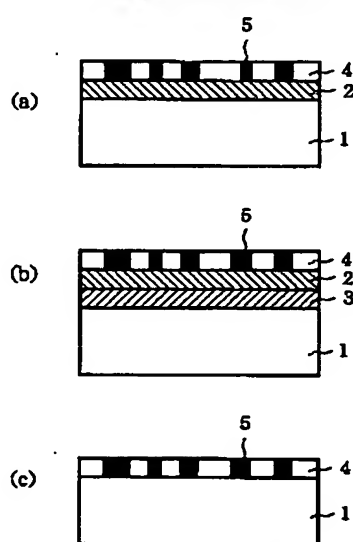
(54) 【発明の名称】 耐光性に優れた印刷塗装金属板

(57) 【要約】

【目的】 分子量、ガラス転移温度 (T_g) 及びメラミン含有量が特定された熱硬化型ポリエステル樹脂で上塗り塗膜を形成することにより、耐候性に優れた印刷塗装金属板を得る。

【構成】 この印刷塗装金属板は、数平均分子量1000～10000、ガラス転移温度 (T_g) 20～60℃、樹脂固形分100質量部に対するメラミンの割合が20～150質量部である熱硬化型ポリエステル樹脂を主成分とするクリア塗料から形成され、昇華性染料の浸透により着色模様が付与された上塗り塗膜4が下地金属板1に直接、又はベースコート層2、プライマ層3等を介して設けられている。

印刷塗装金属板の断面図



- 1…下地金属板
- 2…ベースコート層
- 3…プライマ層
- 4…上塗り塗膜
- 5…昇華性染料染着層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量1000～10000、ガラス転移温度(T_g)20～60℃、樹脂固形分100質量部に対するメラミンの割合が20～150質量部である熱硬化型ポリエステル樹脂を主成分とする透明又は半透明塗料から形成され、昇華性染料の浸透により着色模様が付与された上塗り塗膜が金属板表面に設けられていることを特徴とする耐光性に優れた印刷塗装金属板。

【請求項2】 ジカルボン酸系モノマーに由来する1,2-ベンゼンジカルボニル構造及び／又はジアルコール系モノマーに由来する2,2-ジメチルトリメチレン構造が熱硬化型ポリエステル樹脂の分子構造の一部に含まれる請求項1記載の印刷塗装金属板。

【請求項3】 トリアジン系紫外線吸収剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が単独で又は複合して上塗り塗膜に含まれている請求項1記載の印刷塗装金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フルカラー広告看板、装飾用内装材、装飾用床材、装飾用表装材、エレベーター扉材、家電機器用外板、什器用外板等に使用され、各種印刷模様がつけられる小ロット多品種用途の印刷塗装金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】昇華性染料を使用して印刷塗装金属板を製造する場合、オフセット、シルク、グラビア、転写等の印刷法で昇華性染料を塗装金属板のトップクリア層に印刷した後、加熱処理によって昇華性染料をクリア塗膜に浸透させている。昇華性染料を用いた模様印刷には、硬化性合成樹脂層の塗布膜に転写シートを接触させて加熱する方法(特開昭51-24313号公報)、昇華性染料を用いた転写印刷により塗装金属板上に印刷層を形成した後、表面にトップ塗膜を形成し、次いで加熱処理で塗膜の内側から昇華性染料を浸透させる方法(特開昭54-104907号公報)、鋼板表面にプライム塗膜及び有色トップ塗膜を形成したプリペイント金属板の塗膜に熱昇華性インクを浸透させる方法(特開平7-31931号公報)、金属板素地上に設けられている不透明樹脂層の内部に昇華形着色剤を浸透させる方法(特開平7-102733号公報)等がある。

【0003】何れの模様印刷法も、トップ塗膜中に昇華性染料を浸透させることにより模様を発現させている。しかし、通常の昇華性染料は、極性の小さな分散染料又は油性染料であり、可塑剤や有機薬品等によって変質しやすい。紫外線等の光で分解され、変色又は褪色しやすい染料でもある。そのため、長期間にわたって屋外に曝される使用環境では、安定した色彩、模様を維持することが難しい。光照射による変色や褪色は、塗料不揮発分に対して0.5～3質量%の割合で紫外線吸収剤を塗料に配合することにより防止される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、印刷に使用されるプレコート鋼板の塗膜焼付け条件は最高到達板温が200～240℃、保持時間1～2分であり、昇華性染料を塗膜に浸透させる転写条件が160～190℃×1～4分である。すなわち、紫外線吸収剤は、印刷塗装金属板の製造完了までに最低でも2回高温雰囲気中に曝される。そのため、一般に使用されているベンゾフェノン系又はベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤では、耐熱性、耐昇華性に劣り、塗膜に含まれる紫外線吸収剤が昇華によって減量する。紫外線吸収剤の減量は、紫外線吸収剤の変色や褪色に悪影響を及ぼすばかりでなく、紫外線吸収剤の昇華に起因して塗膜面が柚肌状になって黄変する原因となる。黄変現象は、塗膜焼付け条件、転写条件共に厳しくなる厚い塗装原板ほど顕著に現れる。

【0005】この点、特開平9-206678号公報では、塗料不揮発分に対して6～18質量%の割合で熱安定性及び溶解性の良好なベンゾトリアゾール系又はトリアジン系の紫外線吸収剤を添加している。ベンゾトリアゾール系又はトリアジン系の紫外線吸収剤の添加は、多くの種類の昇華性染料に対して有効であるが、一部の特に耐光性に劣る昇華性染料については屋外用途に使用可能なレベルまで変色・褪色を抑制できない。より耐光性に優れた昇華性染料への変更も考えられるが、出力に使用するプリンタの種類に応じた適性や色調の制約等を考慮すると昇華性染料の変更は容易でない。ちなみに、使用する基本4色のインク(シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック)のうち、1色でも耐光性が悪いと屋外用に使用できない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、耐光性に優れた樹脂を用いて上塗り塗膜を形成することにより、上塗り塗膜に浸透させた昇華性染料の変色・褪色を大幅に抑制し、耐光性が改善された印刷塗装金属板を提供することを目的とする。

【0007】本発明の印刷塗装金属板は、その目的を達成するため、数平均分子量1000～10000、ガラス転移温度(T_g)20～60℃、樹脂固形分100質量部に対するメラミンの割合が20～150質量部である熱硬化型ポリエステル樹脂を主成分とする透明又は半透明塗料から形成され、昇華性染料の浸透により着色模様が付与された上塗り塗膜が金属板表面に設けられていることを特徴とする。

【0008】熱硬化型ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸系モノマーに由来する1,2-ベンゼンジカルボニル構造及び／又はジアルコール系モノマーに由来する2,2-ジメチルトリメチレン構造を分子構造の一部に含む樹脂が好ましい。上塗り塗膜には、好ましくは塗料不揮発分100質量部に対して3～22質量部のトリア

ジン系紫外線吸収剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を単独で又は複合して添加してもよい。

【0009】

【実施の形態】本発明に従った印刷塗装金属板は、めっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板等の下地金属板1の表面に、必要に応じてベースコート層2及びプライマ層3を設け、表層に透明又は半透明の上塗り塗膜4を形成している(図1)。表層に上塗り塗膜4がある限り、下地金属板1と上塗り塗膜4との間にベースコート層2を設けた印刷塗装金属板(a)、更にプライマ層3を設けた印刷塗装金属板(b)、下地金属板1に上塗り塗膜4を直接設けた印刷塗装金属板(c)の何れであっても良い。なお、本件明細書では、クリア塗膜を包含する意味で「上塗り塗膜」を使用しており、また艶消し調の外観を発現させるためにシリカ等の骨材を上塗り塗料に添加することもできる。ベースコート層2は白色に限らず、他の色調を呈するものでも良い。

【0010】ベースコート層2は、下地金属板1やプライマ層3を隠蔽するため好ましくは10~20 μ mの膜厚で形成される。膜厚10 μ m未満のベースコート層2では、下地金属板1及びプライマ層3に対する隠蔽能が弱く、下地金属板1、プライマ層3の色調が混じった塗膜面になる。逆に20 μ mを超える厚膜のベースコート層2では、焼付け時に塗膜中に残留した溶剤が急激に気化し、「わき」と称されるピンホール状の塗膜欠陥が発生する虞がある。

【0011】上塗り塗膜4には、転写シートから移行してくる昇華性染料を受容して良く染まる樹脂であることが要求される。この点、数平均分子量1000~10000、ガラス転移温度(Tg)20~60℃、樹脂固形分100質量部に対するメラミンの割合が20~150質量部の熱硬化型ポリエステル樹脂は、昇華性染料に対する染色性に優れ、得られる画像の保存安定性も良好である。

【0012】熱硬化型ポリエステル樹脂は、二塩基酸と多価アルコールとの重縮合で合成される樹脂である。二塩基酸は芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、或いはそれらの酸無水和物であり、具体的には無水フタル酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アジピン酸等が単独で又は2種以上を混合して使用される。良好な耐光性を得るためには、特に重縮合後に1,2-ベンゼンジカルボニル構造を形成する無水フタル酸及び/又はオルトフタル酸が含まれていることが好ましい。フェニル基を含まないアジピン酸も、好適な二塩基酸として使用される。

【0013】多価アルコールには、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン等があり、単独

又は2種以上を混合して使用できる。良好な耐光性を得るためには、ペンチルグリコールのような脂肪族鎖が長いグリコールの使用が好ましく、重合後に2,2-ジメチルトリメチレン構造を形成するネオペンチルグリコールを使用することが更に好ましい。

【0014】本発明で使用する熱硬化型ポリエステル樹脂は、数平均分子量が1000~10000に調整されている。1000未満の数平均分子量では上塗り塗膜4に伸びがなくなるため加工性が劣り、逆に10000を超える数平均分子量ではメラミンによる架橋部分の割合が減少するため紫外線照射等によって分解されやすくなる。硬化剤として使用されるメラミンは、それ自体光安定性が高く、ポリエステル樹脂に混合することにより樹脂の耐光性が向上する。耐光性向上作用は20質量部以上のメラミンで顕著になるが、150質量部を超える過剰量のメラミンが含まれると架橋密度が高くなり過ぎるため加工時に塗膜が割れやすくなる。また、ガラス転移温度(Tg)が20℃未満では塗膜硬度が低くなり疵付きやすい塗膜になり、逆に60℃を超えるガラス転移温度(Tg)では硬度が高くなりすぎ加工性が著しく劣化する。

【0015】昇華性染料で予め模様を付けた転写シートを下地金属板1に接触させて加熱すると、昇華した染料が透明又は半透明の上塗り塗膜4の中に浸透して昇華性染料染色層5が形成され、厚み方向に染着した模様が発現する。転写シートは、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷等で作製できる。小ロット印刷用には、製版工程を必要としないコンピュータグラフィックスを用いた電子写真法、静電記録法、インクジェット法、感熱転写法等も採用可能である。

【0016】昇華性染料は、加熱された際に昇華、揮発等の現象によって上塗り塗膜4に転移し得る染料をいう。なお、本件明細書では、液相からの揮発をも包含する意味で「昇華」を使用している。昇華性染料としては、たとえばキノフタロン誘導体、アントラキノン誘導体、アゾ系色素等の分散染料が好適に使用される。また、従来から昇華熱転写、昇華転写捺染等に使用されている昇華性染料は、特に制約なく上塗り塗膜4の印刷に使用される。

【0017】使用可能な昇華性染料のなかでイエロー系染料としては、Kayaset Yellow AG, Kayaset Yellow TDN (以上、日本化薬株式会社製)、RTY 52, Dianix Yellow 5R-E, Dianix Yellow F3G-E, Dianix Brilliant Yellow 5G-E (以上、三菱化学株式会社製)、ブラスト Yellow 8040, DY108 (以上、有本化学株式会社製)、Sumikaron Yellow EFG, Sumikaron Yellow E-4GL (以上、住友化学株式会社製)、FORON Brilliant Yellow SGLPI (Sand社製)、PSイエロー-GG (三井東圧染料株式会社製)等がある。

【0018】マゼンタ系の昇華性染料には、Kayaset Re

d 026, Kayaset Red 130, KayasetRed B (以上、日本化薬株式会社製), Oil Red DR-99, Oil Red DK-99 (以上、有本化学株式会社製), Diacelliton Pink B (三菱化学株式会社製), Sumikaron Red E-FBL (住友化学株式会社製), Latyl Red B (Du Pont社製), Sudan Red 7B (BASF社製), Resolin Red FB, Ceres Red 7B (以上、Bayer社製)等がある。

【0019】シアン系の昇華性染料には、Kayalon Fast Blue FG, Kayalon Blue FR, Kayaset Blue 136, Kayaset Blue 906 (以上、日本化薬株式会社製), Oil Blue 63 (有本化学株式会社製), HSB9, RTB31 (以上、三菱化学株式会社製), DisperseBlue #1 (住友化学株式会社製), MS Blue 50 (三井東圧染料株式会社製), Ceres Blue GN (Bayer社製), Duranol Brilliant Blue 2G (ICI社製)等がある。

【0020】各色用の昇華性染料は、単独でも或いは2種以上を混合して使用される。黒色の色調は、イエロー、マゼンタ、シアン色用の昇華性染料を適宜混合することにより得られる。イエロー、マゼンタ、シアン以外の色調をもつ昇華性染料としては、60℃以上の昇華温度を示す染料が好ましい。昇華性染料の選択に際しては、昇華温度の高い染料の方が比較的分子量が高く、優れた耐光性、耐熱性を塗膜に付与することから好ましい。

【0021】下地金属板1に接触した状態で転写シートを加熱すると、転写シートに含まれている昇華性染料が昇華し、図1に示すように透明又は半透明上塗り塗膜4を厚み方向に浸透する。そのため、厚み方向にはほぼ均一に染着された昇華性染料染着層5が透明又は半透明の上塗り塗膜4に形成され立体感のある印刷模様が得られる。得られた印刷模様は、上塗り塗膜4の表層のみに昇華性染料が濃化したものではないため、擦れ等によって印刷薄れが生じることなく、また熱転写で意匠を付与した後の転写印刷層を透明樹脂で保護する後工程も省略される。このようにして、必要な模様を必要ときに簡便に付与できるため、多様なニーズに対応して各種の模様を付けた意匠鋼板の小ロット生産が容易になる。しかも、所定模様を付けた意匠鋼板をストックしておく必要がないので、在庫負担が軽減される。また、透明又は半透明樹脂層と金属層との間に染料層が単独で存在することがないため、従来のラミネート鋼板にみられたような層間剥離も発生しない。

【0022】上塗り塗膜4には、太陽光線や紫外線の透過による昇華性染料の褪色及び上塗り塗膜4の光沢低下を防止するため、紫外線吸収剤を添加することができる。紫外線吸収剤としては、好ましくは大気雰囲気中、昇温速度5℃/分の加熱条件下において300℃で10質量%以下の重量減少となるベンゾトリアゾール系又はトリアジン系が使用される。具体的には、上塗り塗膜4の塗料不揮発分100質量部に対し3～22質量部の配

割合でトリアジン系単独又はトリアジン系とベンゾトリアゾール系とを複合して上塗り塗膜4に添加する。また、3.0質量部以下のヒンダートアミン系光安定剤を配合すると、耐光性が一層向上する。

【0023】ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤には、オクチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]アロピネート(チバガイギー社製 TINUVIN 384), 2-2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル-2*H*-ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製 TINUVIN 900), メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]アロピネートとポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物(チバガイギー社製 TINUVIN 1130), 2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3", 4", 5", 6"-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]-ベンゾトリアゾール(共同薬品株式会社製 Viosorb 590)等が挙げられる。

【0024】トリアジン系紫外線吸収剤には、たとえば2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ジデシルオキシプロピル)-オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)-オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの混合物(チバガイギー社製 TINUVIN 400)等が挙げられる。

【0025】これらの紫外線吸収剤は、単独でも、2種以上を混合しても使用できる。紫外線吸収剤の配合量は、塗料の不揮発成分100質量部に対して3～22重量%に調整することが好ましい。耐光性の改善は3質量部以上の紫外線吸収剤添加で顕著になるが、22重量%を超える配合量では塗膜の耐汚染性、加工性、塗膜外観等が劣化する。また、紫外線吸収剤による塗膜の着色も観察されるようになる。透明又は半透明上塗り塗膜4の耐光性を更に向上させるため、必要に応じてヒンダートアミン系光安定剤を塗料不揮発成分に対して3重量%以下の割合で配合させることが好ましい。ヒンダートアミン系光安定剤としては、次の物質が挙げられる。

【0026】ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(三共株式会社製 SANOL LS770), ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(三共株式会社製 SANOL LS765), 1-[2-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(三共株式会社製 SANOLLS2626), 4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(三共株式会社製 SANOL LS744), 8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]デカン-2,4-ジオン(三共株式会社製 SANOL LS440), 2-(3,5-ジ-*t*-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,

6-ペンタメチル-4-ピペリジル) (チバガイギー社製 TINUVIN 144), コハク酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) エステル (チバガイギー社製 TINUVIN 78 OFF), コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの重縮合物 (チバガイギー社製 TINUVIN 622LD), ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]] (チバガイギー社製 CHIMASSORB 944LD), N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジンの重縮合物 (チバガイギー社製 CHIMASSORB 119FL), ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート (チバガイギー社製 TINUVIN 292), ビス(1-オクタオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート (チバガイギー社製 TINUVIN 123), HA-70G (三共株式会社製), アデカスタブLA-52, アデカスタブLA-57, アデカスタブLA-62, アデカスタブLA-63, アデカスタブLA-67, アデカスタブLA-68, アデカスタブLA-82, アデカスタブLA-87 (旭電化工業株式会社製)

【0027】これらの光安定剤は、単独でも、或いは2種以上を混合しても使用できる。光安定剤を3.0重量%を超える多量に配合しても、上塗り塗膜4に浸透した昇華性染料の耐光性を向上させる効果が飽和して増量に見合った改善が見られず、却って塗装外観が劣化する傾向がみられる。光安定剤は、好ましくは0.5~1.5重量%の範囲で配合される。

【0028】透明又は半透明の上塗り塗膜4は、ベースコート層2を介して(図1a), ベースコート層2及びプライマ層3を介して(図1b), 或いは下地金属板1に直接(図1c)形成することができる。何れの場合も、下地金属板1やベースコート層2の色調が地模様

なり、染着樹脂層5を介して観察される。そのため、下地素材の風合いを活かした独特の深み感がある印刷塗装金属板が得られる。

【0029】

【実施例】転写原板に使用する塗装鋼板の製造
板厚0.5mmの亜鉛めっき鋼板を脱脂・表面調整処理した後、塗布型クロメート処理を施し、乾燥膜厚が14 μ mとなる塗布量で白色ポリエステル系樹脂塗料(日本ペイント株式会社製)を塗布し、最高到達板温220℃で1分間焼き付けることにより白色ベースコート層2を形成した。次いで、乾燥膜厚が18 μ mとなる塗布量でクリア樹脂塗料を白色ベースコート層2に塗布した。クリア樹脂塗料には、数平均分子量500~20000, ガラス転移温度(T_g)10~80℃, 樹脂固形分100質量部に対し5~70質量部のメラミンを配合したポリエステル樹脂塗料を使用した。このポリエステル樹脂塗料は、ジカルボン酸系モノマーとしてアジピン酸, オルトフタル酸, イソフタル酸, テレフタル酸から選ばれた1種又は2種を使用した。また、本発明例1~9, 11, 13, 15, 17及び比較例1~7では、ジアルコール系モノマーとしてネオペンチルグリコールを添加した。

【0030】更に、本発明例9, 19及び比較例7, 9以外では、上塗り塗膜4用のクリア塗料にトリアジン系紫外線吸収剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を1:1の割合で混合したものを塗料不揮発成分基準で8質量%添加した。更に、全てのクリア樹脂塗料にヒンダードアミン系光安定剤を1.5質量%添加した。クリア樹脂塗料が塗布された鋼板を最高到達板温230℃で1分間加熱することにより上塗り塗膜4を形成した。形成された上塗り塗膜4の組成を表1(本発明例)及び表2(比較例)に示す。

【0031】

表1：各塗装鋼板に形成された上塗り塗膜の組成 (本発明例)

試験 番号	分子量	ガラス 転移温度 (Tg)	メラミン 含有量 (重量部)	ジカルボン酸	ネオペンチル グリコール 添加の有無	紫外線吸収剤 添加量 (重量%)														
1	1000	35	70	アジピン酸： オルトフタル酸 =40:60	あり	8														
2	3000																			
3	6000																			
4	10000																			
5	3000	22	20				なし	0												
6		56																		
7		35	150						あり	8										
8											70									
9			0																	
10					なし															
11				イソフタル酸： オルトフタル酸 =60:40		あり						なし								
12													なし							
13														テレフタル酸： オルトフタル酸 =80:20	あり	なし				
14							なし													
15								テレフタル酸： イソフタル酸 =50:50									あり	なし		
16									なし											
17										あり									なし	
18																				なし
19																				

【0032】

表2：各塗装鋼板のクリアー上塗り塗膜の組成 (比較例)

試験 番号	分子量	ガラス 転移温度 (Tg)	メラミン 含有量 (重量部)	ジカルボン酸	ネオペンチル グリコール 添加の有無	紫外線吸収剤 添加量 (重量%)
1	500	35	70	アジピン酸： オルトフタル酸 =40:60	あり	8
2	15000					8
3	3000	15				
4		70				
5			10			
6			200			
7	15000	35	70	テレフタル酸： イソフタル酸 =50:50	なし	0
8						8
9						0

【0033】転写印刷

シアンの昇華性染料から作製した昇華性染料インキを用い、インクジェットプリンタで出力用紙にシアンのベタ模様を出力した。得られた転写紙を塗装鋼板の塗装面に重ね合わせ、温度160℃、圧力4×10⁴Paで150秒間圧着した。圧着完了後、塗装鋼板から転写紙を剥離した。なお、ほぼ同じ条件下で昇華するシアン、マゼンタ、イエローの昇華性染料の耐光性を比較するとシアンが最も耐光性に劣ることから、シアンの耐光性を基準にすることにより樹脂の組成が耐光性に及ぼす影響を明確に知ることができる。

【0034】印刷塗装鋼板の性能試験

製造された各印刷塗装鋼板から試験片を切り出し、耐光性試験、塗膜密着性試験、加工性試験、耐湿性試験、耐汚染性試験、耐疵付き性試験に供した。耐光性試験では、試験温度63℃に設定したサンシャインカーボンアーケウェザーメータ中、60分照射中に清水を12分間吹き付ける条件下で試験片を240時間放置した。240時間経過後の試験片の色調を測定し、未照射試験片との色差ΔEにより耐光性を評価した。なお、240時間後の色差ΔEが10以上では屋外用として実用に適さず、更に3年以上の長期使用のためには7未満の色差ΔEが望まれる。

【0035】塗膜密着性試験では、基盤目エリクセン試験(JIS G3320に規定されている基盤目を入れ、6mm押し出す)により粘着テープの剥離に伴った塗膜の剥離状況を観察した。そして、塗膜が全面剥離したものを観点1、全面剥離に近い剥離が生じたものを評点2、著しい剥離が生じたものを評点3、僅かに剥離が生

じたものを評点4、剥離が生じなかったものを評点5として塗膜密着性を5段階評価した。

【0036】加工性試験では、20℃の室内で0～6t(試験片と同じ厚さの板を1枚挟んだ場合が1t)の180度折曲げ加工を施し、曲げの程度に応じた塗膜のクラック発生状況を調査した。塗膜にクラックが発生しなかったもの及び0～2tで塗膜にクラックが発生したものを◎、3～4tでクラックが発生したものを○、5tでクラックが発生したものを△、6tでクラックが発生したものを×と評価した。通常、○以上の評価点であれば、プレコート鋼板用として実用に供し得る。

【0037】耐湿性試験では、JIS Z0208に準拠し、試験温度49度に設定した湿潤試験を500時間継続した。試験後に塗膜を観察し、フクレが生じていないものを○、フクレが検出されたものを×として耐湿性を評価した。耐汚染性試験では、塗膜面に油性インクで赤線及び黒線を描き、20℃に24時間放置した後で、赤線及び黒線をメタノールで拭き取った。痕跡なく拭き取れたものを評点5、痕跡が若干残ったものを評点3、痕跡が著しいものを評点1として耐汚染性を評価した。通常、油性インクで描いた赤線に関して評点2以上であれば、プレコート用鋼板として実用に供し得る。耐疵付き性試験では、JIS K5400-8.4に準拠し、鉛筆(三菱ユニ三菱鉛筆株式会社性)を用いて塗膜面に疵をつけ、疵がつかない限界の鉛筆硬度で耐疵付き性を評価した。

【0038】表3の調査結果にみられるように、本発明に従った印刷塗装金属板では、耐光性、塗膜密着性、加工性、耐疵付き性、耐汚染性及び耐湿性の何れにおいて

も満足する特性が得られていた。なかでも、オルトフタル酸及び／又はネオペンチルグリコールをモノマーとして使用した場合に耐光性が一層優れていた。

【0039】これに対し、比較例の印刷塗装金属板では、耐光性、塗膜密着性、加工性、耐疵付き性及び耐汚染性の何れか一つ又は複数に劣っていた(表4)。すなわち、分子量の小さなポリエステル樹脂を用いた試験番号1では塗膜密着性及び加工性に劣り、逆に分子量の大

きなポリエステル樹脂を用いた試験番号2、7～9では耐光性が不充分であった。また、ガラス転移温度(T_g)の低い試験番号3の塗膜面は疵付きやすく、ガラス転移温度(T_g)の高い試験番号4では加工性に劣っていた。更に、メラミン含有量の少ない試験番号5は耐光性及び耐汚染性に劣り、逆にメラミン含有量の多い試験番号6では加工性に問題があった。

【0040】

表3：各印刷塗装鋼板の特性 (本発明例)

試験番号	耐光性試験 240時間後の 色差 ΔE	塗膜 密着性	加工性	耐疵付き性	耐汚染性		耐湿性
					赤	黒	
1	3.5	5	○	H	5	5	○
2	5.0	5	◎	H	5	5	○
3	5.8	5	◎	H	5	5	○
4	6.3	5	◎	H	4	5	○
5	5.5	5	◎	H	4	5	○
6	4.4	5	○	H	5	5	○
7	6.8	5	◎	H	4	5	○
8	2.9	5	○	2H	5	5	○
9	9.7	5	◎	H	5	5	○
10	6.4	5	◎	H	5	5	○
11	5.2	5	◎	H	5	5	○
12	6.7	5	◎	H	5	5	○
13	5.5	5	◎	H	5	5	○
14	7.0	5	◎	H	5	5	○
15	6.3	5	◎	H	5	5	○
16	7.9	5	◎	H	5	5	○
17	6.5	5	◎	H	5	5	○
18	8.1	5	◎	H	5	5	○
19	9.6	5	◎	H	5	5	○

【0041】

表4：各印刷塗装鋼板の特性 (比較例)

試験 番号	耐光性試験 240 時間後の 色差 ΔE	塗膜 密着性	加工性	耐疵付き性	耐汚染性		耐湿性
					赤	黒	
1	3.2	3	×	2H	5	5	○
2	11.0	5	◎	F	4	5	○
3	6.1	5	◎	HB	4	5	○
4	4.2	4	×	3H	5	5	○
5	10.5	5	◎	F	3	4	○
6	2.6	5	△	H	5	5	○
7	13.1	5	◎	F	4	5	○
8	12.4	5	◎	F	4	5	○
9	15.3	5	◎	F	4	5	○

【0042】

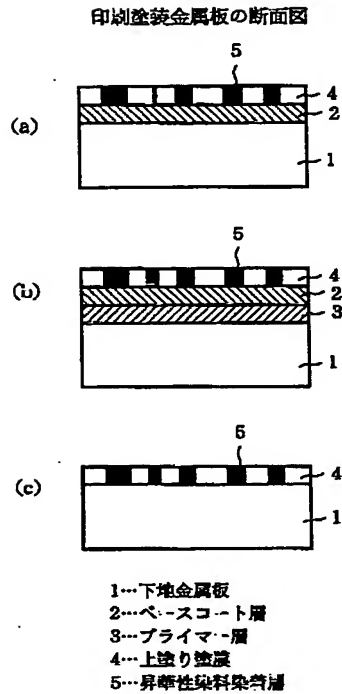
【発明の効果】以上に説明したように、本発明の印刷塗装金属板は、分子量、ガラス転移温度 (T_g)、メラミン含有量が特定された熱硬化型ポリエステル樹脂でできた上塗り塗膜に昇華性染料を浸透させて印刷模様を形成している。そのため、耐光性に優れた印刷模様が得られ、長期間にわたる紫外線照射に曝される環境においても変色・褪色のない鮮明な模様が持続される。この印刷塗装金属板は、小ロット多品種生産に適し、意匠性に優れたフルカラー広告看板、装飾用内装材、装飾用床材、

装飾用表装材、エレベータ扉材、家電機器用外板、什器用外板等として広範な分野で使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に従って染着樹脂層5で印刷模様を付与した印刷塗装金属板の表層部断面を示し、ベースコート層2上に透明又は半透明の上塗り塗膜4を設けた例 (a)、プライマ層3及びベースコート層2上に透明又は半透明の上塗り塗膜4を設けた例 (b)、下地金属板1上に透明又は半透明の上塗り塗膜4を直接設けた例 (c)

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年12月6日(2000.12.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】熱硬化型ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸系モノマーに由来する1,2-ベンゼンジカルボニル構造及び／又はジアルコール系モノマーに由来する2,2-ジメチルトリメチレン構造を分子構造の一部に含む樹脂が好ましい。上塗り塗膜には、好ましくは塗料不揮発分100質量部に対して3～22質量部のトリアジン系紫外線吸収剤及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を単独で又は複合して添加してもよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】熱硬化型ポリエステル樹脂は、二塩基酸と多価アルコールとの重縮合で合成される樹脂である。二塩基酸は芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、或いはそれらの酸無水和物であり、具体的には無水フタル酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アジピン酸等が単独で又は2種以上を混合して使用される。良好な耐光性を得るためには、特に重縮合後に1,2-ベンゼンジカルボニル構造を形成する無水フタル酸及び／又はオルトフタル酸が含まれていることが好ましい。フェニル基を含まないアジピン酸も、好適な二塩基酸として使用される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

B32B 15/08

C09D 167/02

識別記号

104

F I

B32B 15/08

C09D 167/02

(参考)

104Z

(72)発明者 高橋 和彦
千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼
株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4D075 CB11 DA06 DB01 DB04 DB05
DB06 DB07 DC18 DC38 EA19
EA43 EB32 EB35 EB52 EB53
EB56 EC17
4F100 AA22 AB01B AB03 AH02A
AH02H AH03A AH03H AK36A
AK36H AK44A AK44J AL01A
BA02 BA04 CA02A CA07A
CA13A EJ69 GB08 GB48
GB90 HB00A JA05A JA07A
JB13A JL00 JN01A JN28
YY00A YY00H
4J038 DA162 DD051 JB35 KA08
KA12 MA13 MA14 NA03 PC02

THIS PAGE BLANK (USPTO)